

12

[2] The Claims of JP 20022138136 A

[Claim 1] An oxidizer for producing electroconductive polymers, comprising transient metal salts of at least 2 kinds of acids comprising a [first] organic sulfonic acid and at least another acid selected from the group consisting of [other] organic sulfonic acids, having different acidity from that of the [first] organic sulfonic acid, and sulfuric acid.

[Claim 2] An oxidizer for producing electroconductive polymers according to Claim 1, wherein the transient metal salt is an iron (III) salt.

[Claim 3] An oxidizer for producing electroconductive polymers according to Claim 2 or 3, wherein a starting monomer for producing the electroconductive polymer is at least one of five-membered heterocyclic compounds selected from the group consisting of thiophene and derivatives thereof.

[Claim 4] An oxidizer for producing electroconductive polymers according to Claim 1, wherein the transient metal salts of at least 2 kinds of acids are obtained by the reaction of at least 2 kinds of acids, as an advanced mixture of a [first] organic sulfonic acid and at least another acid selected from the group consisting of [other] organic sulfonic acids, having different acidity from that of the [first] organic sulfonic acid, and sulfuric acid with a transient metal compound.

[End]

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-138136

(P2002-138136A)

(43) 公開日 平成14年5月14日 (2002.5.14)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別番号	F I	テ-マ-ト- (参考)
C 0 8 G 61/12		C 0 8 G 61/12	4 J 0 3 2
H 0 1 G 9/028		H 0 1 G 9/02	3 3 1 H
			3 3 1 G

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願2000-334100 (P2000-334100)

(22) 出願日 平成12年11月1日 (2000.11.1)

(71) 出願人 000213800

テイカ株式会社

大阪府大阪市大正区船町1丁目3番47号

(72) 発明者 戸澤 正明

大阪府大正区船町1丁目3番47号 テイカ

株式会社内

(73) 発明者 杉原 良介

大阪府大正区船町1丁目3番47号 テイカ

株式会社内

(74) 代理人 100078064

弁理士 三輪 雄雄

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 導電性高分子製造用酸化剤

(57) 【要約】

【課題】 導電性高分子を化学酸化重合により製造するに際して酸化剤として有用性を有し、高温下でも導電度が高い導電性高分子を製造することができる導電性高分子製造用酸化剤を提供する。

【解決手段】 有機スルホン酸の1種と上記有機スルホン酸とは酸性度が異なる有機スルホン酸および硫酸よりなる群から選ばれる少なくとも1種とからなる少なくとも2種の酸の遷移金属塩で導電性高分子製造用酸化剤を構成する。上記遷移金属塩としては第二鉄塩が好ましく、上記有機スルホン酸の1種と上記有機スルホン酸とは酸性度が異なる有機スルホン酸および硫酸よりなる群から選ばれる少なくとも1種とはあらかじめ混合しておいてから遷移金属塩とすることが好ましい。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 有機スルホン酸の1種と上記有機スルホン酸とは酸性度が異なる有機スルホン酸および硫酸よりなる群から選ばれる少なくとも1種とからなる少なくとも2種の酸の遷移金属塩からなる導電性高分子製造用酸化剤。

【請求項2】 遷移金属塩が、第二鉄塩である請求項1記載の導電性高分子製造用酸化剤。

【請求項3】 導電性高分子を製造するための原料モノマーが、チオフェンおよびそれらの誘導体よりなる群から選ばれる少なくとも1種の複素五員環化合物である請求項1または2記載の導電性高分子製造用酸化剤。

【請求項4】 少なくとも2種の酸の遷移金属塩が、有機スルホン酸の1種と上記有機スルホン酸とは酸性度が異なる有機スルホン酸および硫酸よりなる群から選ばれる少なくとも1種とをあらかじめ混合することによって得られた少なくとも2種の酸と遷移金属化合物とを反応させることによって得られたものである請求項1記載の導電性高分子製造用酸化剤。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、導電性高分子製造用酸化剤、すなわち、化学酸化重合により導電性高分子を製造する際に使用する酸化剤に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 導電性高分子は、その高い導電性により、アルミニウムコンデンサやタンタルコンデンサなどの固体電解質としても使用されている。

【0003】 これらの用途における導電性高分子は、ピロール、アニリン、チオフェン、それらの誘導体などを原料モノマーとして用いて化学酸化重合（以下、「酸化重合」と略記する）することによって製造されている。

【0004】 そして、その酸化重合に際して酸化剤としては、有機スルホン酸の遷移金属塩が用いられており、それらの中でも、ベンゼン骨格やナフタレン骨格を有する芳香族スルホン酸の遷移金属塩が有用であると報告されている（例えば、特開平4-94108号公報、特開平11-297570号公報）。

【0005】 しかしながら、それらの芳香族スルホン酸遷移金属塩、例えば、p-トルエンスルホン酸第二鉄、ジイソプロピルナフタレンスルホン酸第二鉄塩、イソプロピルナフタレンスルホン酸第二鉄塩などは、それらをそれぞれ単独で酸化剤として用いた場合、低温度（湿度約35%以下）下では良好な導電性高分子が得られるが、高温度（湿度約50%以上）下では反応が進みにくく良好な導電性高分子が得られないという問題があった。実際、それらを酸化剤として用いて得られる高分子をアルミニウムコンデンサやタンタルコンデンサなどの陰極層として用いる場合、その製造工程は湿度管理されているが、高温度条件下での操作が一般的であるた

め、電導度の高い陰極層が得られず、ESR（等価直列抵抗）の高いコンデンサしか得られないという問題があった。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、上記のような従来技術における問題点を解決し、導電性高分子を酸化重合により製造するに際して酸化剤として有用性を有し、かつ高温度下でも電導度の高い導電性高分子を製造することができる導電性高分子製造用酸化剤を提供することを目的とする。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】 本発明は、導電性高分子製造用酸化剤を、有機スルホン酸の1種と上記有機スルホン酸とは酸性度が異なる有機スルホン酸および硫酸よりなる群から選ばれる少なくとも1種とからなる少なくとも2種の酸の遷移金属塩で構成することによって、上記課題を解決したものである。

## 【0008】

【発明の実施の形態】 本発明において用いる有機スルホン酸としては、例えば、メタンスルホン酸、エタンスルホン酸、プロパンスルホン酸、ブタンスルホン酸、ペンゼンスルホン酸、トルエンスルホン酸、エチルベンゼンスルホン酸、キシレンスルホン酸、プロピルベンゼンスルホン酸、イソプロピルベンゼンスルホン酸、ブチルベンゼンスルホン酸、ドデシルベンゼンスルホン酸、ペンタデシルベンゼンスルホン酸、オクタデシルスルホン酸、メチルナフタレンスルホン酸、エチルナフタレンスルホン酸、プロピルナフタレンスルホン酸、ブチルナフタレンスルホン酸、ジブチルナフタレンスルホン酸、ジノニルナフタレンスルホン酸などが挙げられる。

【0009】 本発明においては、前記のように、有機スルホン酸の1種とその有機スルホン酸とは酸性度が異なる有機スルホン酸および硫酸よりなる群から選ばれる少なくとも1種とからなる少なくとも2種の酸の遷移金属塩で導電性高分子製造用酸化剤を構成するが、その遷移金属塩部分を構成する遷移金属としては、例えば、鉄（II）、銅（II）、クロム（VI）、セリウム（IV）、マンガン（VII）、ルテチウム（III）、亜鉛（II）などが挙げられる。それらの中でも、特に3個の鉄（第二鉄）が好ましい。

【0010】 酸の酸性度は、有機スルホン酸に比べて無機酸である硫酸の方が強く、有機スルホン酸の中では分子量の小さい方が酸性度が強く、また、o-トルエンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸のように分子量が同じ場合は、p-体の方がo-体より分極が進みイオン解離が進んでいるため酸性度が強くなる。例えば、後記の実施例で用いる酸の酸性度の強さの順番を示すと、次の通りである。

【0011】 硫酸>メタンスルホン酸>p-トルエンスルホン酸>o-トルエンスルホン酸>m-キシレンスル

ホン酸>ナフタレンスルホン酸>ブチルナフタレンスルホン酸>直鎖型2デシルベンゼンスルホン酸

【0012】本発明の特定の少なくとも2種の酸の遷移金属塩からなる導電性高分子製造用酸化剤の製造方法について、鉄塩を例に挙げて説明すると、まず、塩化第二鉄、硫酸第二鉄、酢酸第二鉄などの3価の鉄化合物を、例えば水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどの水酸化アルカリ金属で処理して水酸化第二鉄を調整した後、遠心分離、膜外通過、フィルター通過などにより水溶性の不純物を取り除き、その不純物を取り除いた水酸化第二鉄の分散液とし、上記有機スルホン酸と該有機スルホン酸とは酸性度が異なる有機スルホン酸および硫酸よりなる群から選ばれる少なくとも1種とからなる少なくとも2種の酸とを混合し、それらの酸と水酸化第二鉄とを溶液中で反応させることによって、特定の少なくとも2種の酸の遷移金属塩からなる本発明の導電性高分子製造用酸化剤を得ることができる。

【0013】ただし、上記酸化剤の製造方法は単なる例示にすぎず、上記少なくとも2種の酸のそれぞれの酸の遷移金属塩を製造しておき、それらの酸の遷移金属塩を混合して本発明の導電性高分子製造用酸化剤としてもよい。ただし、あらかじめ有機スルホン酸の1種と上記有機スルホン酸とは酸性度の異なる有機スルホン酸および硫酸よりなる群から選ばれる少なくとも1種とを混合して混酸としておき、その混酸と前記水酸化第二鉄などの遷移金属塩化合物と反応させることによって、酸化剤となる少なくとも2種の酸の遷移金属塩を製造することができる導電性の高い導電性高分子を製造することができる酸化剤が得られる。

【0014】本発明の導電性高分子製造用酸化剤を用いて導電性高分子を製造するにあたり、その原料モノマーとしては、例えば、チオフェン、ビロール、アニリン、それらの誘導体などの複素五員環化合物を用いることが好しく、特にチオフェンおよびその誘導体が好ましく、とりわけ、3,4-エチレンジオキシチオフェンが好ましい。

【0015】本発明の導電性高分子製造用酸化剤を用いて導電性高分子を製造するには、まず、上記特定の少なくとも2種の酸の遷移金属塩からなる導電性高分子製造用酸化剤と、原料モノマーとを、それぞれ有機溶媒と特定濃度になるようにあらかじめ溶解しておき、それらの溶液同士を混合して原料モノマーを一定時間酸化重合させ、洗浄、乾燥することによって、導電性高分子を製造することができる。上記重合にあたって用いる有機溶媒としては、例えばメタノール、エタノール、n-

ロバノール、n-ブタノールなどが挙げられ、洗浄の際にも上記溶媒のいずれかを用いられる。

【0016】上記のように、本発明の導電性高分子製造用酸化剤を用いて導電性高分子を製造した場合、酸化剤を構成する一方の成分である遷移金属塩部分は導電性高分子と分離されて排出されるが、酸化剤を構成する他方の成分である酸部分は得られる高分子のマトリックス中にドーパントとして含有され、導電性高分子の電導度を高める作用をする。

【0017】上記のようにして得られる導電性高分子は、例えば、約45%~約65%程度の高濃度で製造した場合でも、電導度が高く、例えば、コンデンサー、バッテリー、帯電防止シート、耐腐食塗料などの用途において有用に使用できる。

【0018】

【実施例】つぎに、実施例を挙げて本発明をより具体的に説明する。ただし、本発明はそれら実施例のみに限定されるものではない。

【0019】実施例1~8および比較例1~4  
室温下、1000mlの蒸留水に $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ を108.6g(0.2mol)溶解した溶液中に、この溶液を激しく攪拌しながら、濃度が5mol/lの水酸化ナトリウム水溶液をゆっくりと添加してpH7に調整した後、遠心分離により上澄みを取り除いて水酸化第二鉄の沈殿物を得た。そして、余分の水溶性塩を取り除くため、4000mlの蒸留水に上記水酸化第二鉄の沈殿物を分散させた後、遠心分離で上澄みを取り除く操作を2回繰り返した。得られた水酸化第二鉄の沈殿物を500gのノルマルブタノールに分散させた。

【0020】上記とは別に、表1に示す各種酸をあらかじめ500gのノルマルブタノールにそれぞれ溶解しておき、その溶液中に上記水酸化第二鉄の分散液を添加し、室温下、12時間かき混ぜて反応させた後、蒸留してそれぞれ濃度40重量%の酸第二鉄塩のノルマルブタノール溶液を得た。ただし、比較例3のみ水溶性の塩でエタノール溶液とした。また、実施例1~8の酸は、水酸化第二鉄との反応に先立って、あらかじめ混合しておいた。なお、上記ノルマルブタノール溶液中の酸第二鉄塩は、実施例1~8および比較例1~4の酸化剤を構成するものである。

【0021】表1に上記酸第二鉄塩の製造にあたって使用した酸の種類と量を示す。

【0022】

【表1】

	酸の種類と量	
実施例 1	p-トルエンスルホン酸	198 g
	硫酸	2.3 g
実施例 2	p-トルエンスルホン酸	175 g
	o-トルエンスルホン酸	31 g
実施例 3	p-トルエンスルホン酸	152 g
	o-トルエンスルホン酸	30 g
	硫酸	6.8 g
実施例 4	p-トルエンスルホン酸	163 g
	メタンスルホン酸	24 g
実施例 5	p-トルエンスルホン酸	163 g
	ナフタレンスルホン酸	52 g
実施例 6	m-キシレンスルホン酸	149 g
	p-トルエンスルホン酸	69 g
実施例 7	直鎖型ドデシルベンゼンスルホン酸	294 g
	p-トルエンスルホン酸	52 g
実施例 8	直鎖型ドデシルベンゼンスルホン酸	196 g
	p-トルエンスルホン酸	103 g
比較例 1	p-トルエンスルホン酸	206 g
比較例 2	メタンスルホン酸	115 g
比較例 3	m-キシレンスルホン酸	224 g
比較例 4	直鎖型ドデシルベンゼンスルホン酸	392 g

## 【0023】試験例 1

上記実施例 1～8 および比較例 1～4 で得られた酸第二鉄塩をそれぞれ酸化剤として用い、それらのそれぞれと、3, 4-エチレンジオキシチオフェンとを、あらかじめそれぞれノルマルブタノールに濃度が 0.5 mol/l になるように溶解させた。室温下、内容積 5 ml の密栓付きバイアル瓶中で、上記 2 種のノルマルブタノール溶液をそれぞれ 250  $\mu$ l ずつ混合し、充分にかき混ぜて、それぞれの酸第二鉄塩を酸化剤として、それぞれ 3, 4-エチレンジオキシチオフェンの酸化重合を開始させ、それらをそれぞれ直ちに 3 cm  $\times$  5 cm のセラミックプレート上に 15  $\mu$ l 滴下し、湿度約 55%、温度 25℃で 24 時間放置して酸化重合を進行させた後、エタノール中に上記プレートを入れて洗浄し、その後、50℃で 30 分間乾燥した。乾燥後、得られたポリ 3, 4-

エチレンジオキシチオフェンシートについて 4 深針方式の電導度測定器（三菱化学社製の MCP-T600（商品名））で電導度を測定した。ただし、比較例 3 で得た酸第二鉄塩についてはノルマルブタノール溶液とする代わりにエタノール溶液とした。それぞれのポリ 3, 4-エチレンジオキシチオフェンシートの電導度の測定結果を使用した酸化剤（酸第二鉄塩）の実施例番号および比較例番号と共に表 2 に示す。なお、実施例の酸化剤を用いて酸化重合することにより得られた試料（ポリ 3, 4-エチレンジオキシチオフェンシート）は A 系統で示し、比較例の酸化剤を用いて酸化重合することにより得られた試料（ポリ 3, 4-エチレンジオキシチオフェンシート）は B 系統で示す。

## 【0024】

## 【表 2】

試料記号	酸 化 剤	導電度 (S/cm)
A-1	実施例 1	3 3
A-2	実施例 2	5 2
A-3	実施例 3	4 8
A-4	実施例 4	8 2
A-5	実施例 5	7 8
A-6	実施例 6	7 2
A-7	実施例 7	7 5
A-8	実施例 8	6 5
B-1	比較例 1	1 2
B-2	比較例 2	重合せず
B-3	比較例 3	3
B-4	比較例 4	2 5

【0025】表2に示すように、実施例1～8の酸化剤を用いて酸化重合することにより得られた試料記号A-1～A-8のポリ3, 4-エチレンジオキシチオフェンは、比較例1および比較例3～4の酸化剤を用いて酸化重合することにより得られた試料記号B-1および試料記号B-2～B-3のポリ3, 4-エチレンジオキシチオフェンより、電導度が高かった（なお、比較例2の酸化剤を用いて場合には重合が生じなかったため、ポリ3, 4-エチレンジオキシチオフェンが得られず、もとより、電導度を測定することができなかった）。

【0026】すなわち、有機スルホン酸の1種と上記有機スルホン酸とは酸性度が異なる有機スルホン酸および硫酸よりなる群から選ばれる少なくとも1種からなる少なくとも2種の酸の第二鉄塩からなる実施例1～8の酸化剤を用いて酸化重合を行った場合には、それぞれ単一の第二鉄塩からなる比較例1～4の酸化剤を用いて酸化重合を行った場合に比べて、湿度が約5%という高湿度下での酸化重合であっても、電導度が高い導電性高分子が得られた。

【0027】実施例9

比較例1におけるp-トルエンスルホン酸の第二鉄塩溶

液と比較例3におけるm-キシレンスルホン酸とを、実施例6におけるm-キシレンスルホン酸とp-トルエンスルホン酸との混酸の第二鉄塩溶液と同じモル比になるように混合し、以後、実施例6と同様にして、実施例6と同組成の酸第二鉄塩からなる導電性高分子製造用酸化剤を得た。

【0028】試験例2

上記実施例9で得られた酸第二鉄塩を酸化物として用い、その実施例9の酸化剤と3, 4-エチレンジオキシチオフェンとを試験例1と同様にそれぞれノルマルブタンオール液にし、以後、試験例1と同様に3, 4-エチレンジオキシチオフェンの酸化重合を行い、得られたポリ3, 4-エチレンジオキシチオフェンシートについて試験例1と同様に電導度を測定した。その結果を前記表2と同様の態様で表3に示す。なお、表3には、比較対象のため、比較例1、比較例3および実施例6の酸化剤を用いて3, 4-エチレンジオキシチオフェンの酸化重合を行った場合のポリ3, 4-エチレンジオキシチオフェンの電導度の測定結果についても示す。

【0029】

【表3】

試料記号	酸 化 剤	導電度 (S/cm)
A-9	実施例 9	4 8
B-1	比較例 1	1 2
B-4	比較例 4	2 5
A-6	実施例 6	7 2

【0030】表3に示すように、実施例9の酸化剤を用いて酸化重合することにより得られた試料記号A-9の

ポリ3, 4-エチレンジオキシチオフェンは、そのベースとなった比較例1や比較例3の酸化剤を用いて酸化重

合することにより得られた試料記号B-1やB-3のポリ3, 4-エチレンジオキシチオフェンより、電導度が高かった。ただし、この実施例9の酸化剤も、同組成ながら、あらかじめp-トルエンスルホン酸とm-キシレンスルホン酸とを混合した濃度を水酸化第二鉄と反応させて製造した実施例6の酸化剤に比べると、得られるポリ3, 4-エチレンジオキシチオフェンの電導度が低くなっていた。

#### 【0031】実施例10

比較例1におけるp-トルエンスルホン酸の第二鉄塩溶液と比較例4における直鎖型ドデシルベンゼンスルホン酸の第二鉄塩溶液とを実施例7における直鎖型ドデシルベンゼンスルホン酸とp-トルエンスルホン酸との混酸の第二鉄塩溶液と同じモル比になるように混合し、以後、実施例7と同様にして、実施例7と同組成のスルホン酸第二鉄塩からなる導電性高分子製造用酸化剤を得

た。

#### 【0032】試験例3

上記実施例10で得られた酸第二鉄塩を酸化剤として用い、その実施例10の酸化剤と3, 4-エチレンジオキシチオフェンとを試験例1と同様にそれぞれノルマルブタノール溶液にし、以後、試験例1と同様に3, 4-エチレンジオキシチオフェンの酸化重合を行い、得られたポリ3, 4-エチレンジオキシチオフェンシートについて試験例1と同様に電導度を測定した。その結果を前記表2の場合と同様の態様で表4に示す。なお、表4には比較対照のため、比較例1、比較例4および実施例7の酸化剤を用いて3, 4-エチレンジオキシチオフェンの酸化重合を行った場合のポリ3, 4-エチレンジオキシチオフェンの電導度の測定結果についても示す。

#### 【0033】

#### 【表4】

試料記号	酸化剤	導電度 (S/cm)
A-10	実施例10	52
B-1	比較例1	12
B-4	比較例4	25
A-7	実施例7	75

【0034】表4に示すように、実施例10の酸化剤を用いて酸化重合することにより得られた試料記号A-10のポリ3, 4-エチレンジオキシチオフェンは、そのベースとなった比較例1や比較例4の酸化物を用いて酸化重合することにより得られた試料記号B-1やB-4のポリ3, 4-エチレンジオキシチオフェンより、電導度が高かった。ただし、この実施例10の酸化剤も、同組成ながら、あらかじめp-トルエンスルホン酸と直鎖型ドデシルベンゼンスルホン酸とを混合した混酸を水酸

化第二鉄と反応させて製造した実施例7の酸化剤に比べると、得られるポリ3, 4-エチレンジオキシチオフェンの電導度が低くなっていた。

#### 【0035】

【発明の効果】以上説明したように、本発明では、導電性高分子を酸化重合により製造するに際して酸化剤として有用性を有し、かつ高温下でも導電度が高い導電性高分子を製造することができる導電性高分子製造用酸化剤を提供することができた。

#### 【手続補正書】

【提出日】平成13年11月13日(2001. 11. 13)

#### 【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0024

#### 【補正方法】変更

#### 【補正内容】

#### 【0024】

【表2】

試料記号	酸 化 剤	電導度 (S/cm)
A-1	実施例 1	3 3
A-2	実施例 2	5 2
A-3	実施例 3	4 8
A-4	実施例 4	8 2
A-5	実施例 5	7 8
A-6	実施例 6	7 2
A-7	実施例 7	7 5
A-8	実施例 8	6 5
B-1	比較例 1	1 2
B-2	比較例 2	重合せず
B-3	比較例 3	3
B-4	比較例 4	2 5

【手続補正 2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0028

【補正方法】変更

【補正内容】

【0028】試験例 2

上記実施例 9 で得られた酸第二鉄塩を酸化剤として用い、その実施例 9 の酸化剤と 3、4-エチレンジオキシチオフェンとを試験例 1 と同様にそれぞれノルマルブタンオール液にし、以後、試験例 1 と同様に 3、4-エチレンジオキシチオフェンの酸化重合を行い、得られたポリ 3、4-エチレンジオキシチオフェンシートについて試験例 1 と同様に電導度を測定した。その結果を前記表 2

と同様の態様で表 3 に示す。なお、表 3 には、比較対象のため、比較例 1、比較例 3 および実施例 6 の酸化剤を用いて 3、4-エチレンジオキシチオフェンの酸化重合を行った場合のポリ 3、4-エチレンジオキシチオフェンの電導度の測定結果についても示す。

【手続補正 3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0029

【補正方法】変更

【補正内容】

【0029】

【表 3】

試料記号	酸 化 剤	電導度 (S/cm)
A-9	実施例 9	4 8
B-1	比較例 1	1 2
B-3	比較例 3	3
A-6	実施例 6	7 2

【手続補正 4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0030

【補正方法】変更

【補正内容】

【0030】表 3 に示すように、実施例 9 の酸化剤を用いて酸化重合することにより得られた試料記号 A-9 のポリ 3、4-エチレンジオキシチオフェンは、そのベースとなった比較例 1 や比較例 3 の酸化剤を用いて酸化重合することにより得られた試料記号 B-1 や B-3 のポ

リ 3、4-エチレンジオキシチオフェンより、電導度が高かった。ただし、この実施例 9 の酸化剤も、同組成ながら、あらかじめ p-トルエンスルホン酸と m-キシレンスルホン酸とを混合した混酸を水酸化第二鉄と反応させて調製した実施例 6 の酸化剤に比べると、得られるポリ 3、4-エチレンジオキシチオフェンの電導度が低くなっていた。

【手続補正 5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0033



【補正方法】変更

【0033】

【補正内容】

【表4】

試料記号	酸 化 剤	電 導 度 (S/cm)
A-10	実施例 10	52
B-1 B-4	比較例 1 比較例 4	12 25
A-7	実施例 7	75

【手続補正6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0034

【補正方法】変更

【補正内容】

【0034】表4に示すように、実施例10の酸化剤を用いて酸化重合することにより得られた試料記号A-10のポリ3, 4-エチレンジオキシチオフェンは、そのベースとなった比較例1や比較例4の酸化剤を用いて酸化重合することにより得られた試料記号B-1やB-4のポリ3, 4-エチレンジオキシチオフェンより、電導度が高かった。ただし、この実施例10の酸化剤も、同組成ながら、あらかじめp-トルエンスルホン酸と直鎖型ドデシルベンゼンスルホン酸とを混合した混酸を水酸

化第二鉄と反応させて製造した実施例7の酸化剤に比べると、得られるポリ3, 4-エチレンジオキシチオフェンの電導度が低くなっていた。

【手続補正7】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0035

【補正方法】変更

【補正内容】

【0035】

【発明の効果】以上説明したように、本発明では、導電性高分子を酸化重合により製造するに際して酸化剤として有用性を有し、かつ高温下でも電導度が高い導電性高分子を製造することができる導電性高分子製造用酸化剤を提供することができた。

フロントページの続き

(72)発明者 高杉 大作  
大阪府大正区船町1丁目3番47号 テイカ  
株式会社内

Fターム(参考) 4J032 BA03 BA13 BC03